


WATER-REPELLING AND OIL-REPELLING AGENT COMPOSITION

Patent number: JP2000282016
Publication date: 2000-10-10
Inventor: KAIDA YURIKO; OHARU KAZUYA; MAEKAWA
TAKASHIGE; SHIMADA TOYOMICHI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: C09K3/18; D06M15/277
- european:
Application number: JP20000022355 20000131
Priority number(s):

Also published as:
 JP2000282016 (A)

Abstract of JP2000282016

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-repelling and oil-repelling agent composition which can exhibit excellent washing durability without deteriorating the touches of fibers or the like and is especially useful for imparting an excellent water-repelling and oil-repelling property to polyamide fibers having a pale color such as white color, by formulating a specific polymer, a surfactant and a specified aqueous medium.

SOLUTION: This water-repelling and oil-repelling composition comprises (A) a polymer, (B) a surfactant preferably containing 60-100 wt.% of a nonionic surfactant, and (C) an aqueous solvent comprising water alone or a medium comprising water and a water-soluble organic solvent. The polymer in the component A comprises (i) the polymer units of a (meth)acrylate having a polyfluoroalkyl group, (ii) the polymer units of a polymerizable monomer for example, a compound of the formula: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{O}]\text{H}$ which has a polymerizable unsaturated group and a hydroxyl group, wherein the polymerizable unsaturated group is bound to the hydroxyl group through seven or more covalent bonds, and (iii) the polymer units of a (meth)acrylate having a blocked isocyanate group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-282016

(P 2000-282016A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 09 K 3/18	1 0 2	C 09 K 3/18 1 0 2	
D 06 M 15/277		D 06 M 15/277	

審査請求 未請求 請求項の数 10

O L

(全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-22355 (P2000-22355)
(22) 出願日	平成12年1月31日 (2000. 1. 31)
(31) 優先権主張番号	特願平11-22857
(32) 優先日	平成11年1月29日 (1999. 1. 29)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72) 発明者	海田 由里子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	大春 一也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	前川 隆茂 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水撥油剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐久性を示す撥水撥油剤組成物の提供。

【解決手段】 ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレートの重合単位、重合性不飽和基と水酸基とを必須とし重合性不飽和基と水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体の重合単位、ブロックされたイソシアネート基を有する (メタ) アクリレートの重合単位を必須とする重合体、界面活性剤、および水系媒体を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記重合体(X)、界面活性剤(B)および下記水系媒体(C)を含有することを特徴とする撥水撥油剤組成物。

重合体(X)：下記重合性単量体(a¹)の重合単位、下記重合性単量体(a²)の重合単位および下記重合性単量体(a³)の重合単位を必須とする重合体。

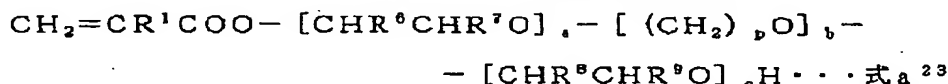
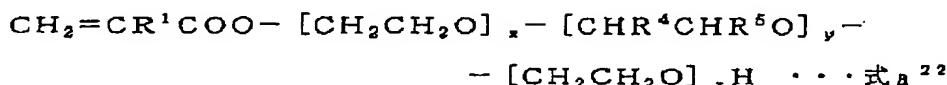
重合性単量体(a¹)：ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート。

重合性単量体(a²)：重合性不飽和基と水酸基とを有し、かつ、該重合性不飽和基と該水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体。

重合性単量体(a³)：ブロックされたイソシアネート基を有する(メタ)アクリレート。

水系媒体(C)：水、または、水と水溶性有機溶媒からなる媒体。

【請求項2】界面活性剤(B)が、ノニオン性界面活性剤を60～100質量%の割合で含む界面活性剤である請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。



【請求項5】重合体(X)中の重合性単量体(a¹)の重合単位の割合が60～96質量%、重合性単量体(a²)の重合単位の割合が2～30質量%、重合性単量体(a³)の重合単位の割合が2～20質量%である請求項1、2、3または4に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項6】界面活性剤(B)が、下記界面活性剤(b¹)～(b⁶)から選ばれる1種以上のノニオン性界面活性剤を含む界面活性剤である請求項1～5のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

界面活性剤(b¹)：ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b²)：分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ、界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b³)：オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なったポリオキシアルキレン部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b⁴)：分子中にアミノキシド部分を有するノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b⁵)：ポリオキシエチレンモノ(置換フ

*【請求項3】重合性単量体(a²)が、重合性不飽和基と水酸基とが11個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体である請求項1または2に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項4】重合性単量体(a²)が、下式a²¹、下式a²²、または下式a²³で表される重合性単量体である請求項1、2または3に記載の撥水撥油剤組成物。ただし、式a²¹～a²³中の記号は以下の意味を示す。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹：それぞれ独立に、水素原子またはメチル基。

n：2～6の整数。

m：1～20の整数。

x、y、z：それぞれ独立に0～30の整数。ただし、x+y+zは2以上の整数。

a、b、c：それぞれ独立に0～30の整数。ただし、a+b+cは2以上の整数。

p：3～6の整数。

【化1】

エニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルからなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b⁶)：ポリオール of 脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤。

【請求項7】さらに架橋剤を含む請求項1～6のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物で処理された繊維または繊維織物。

【請求項9】下記重合性単量体(a¹)、下記重合性単量体(a²)、下記重合性単量体(a³)、界面活性剤(B)および水系媒体を含む原料組成物を、加圧下で乳化した後に重合させる撥水撥油剤組成物の製造方法。

重合性単量体(a¹)：ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート。

重合性単量体(a²)：重合性不飽和基と水酸基とを有し、かつ、該重合性不飽和基と該水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体。

重合性単量体(a³)：ブロックされたイソシアネート基を有する(メタ)アクリレート。

【請求項10】原料組成物が、さらにR²⁶SHで表される化合物を含む請求項9に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。ただし、式中のR²⁶は炭素数12～18のアルキル基を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水撥油剤組成物およびその製造方法に関する。本発明によれば、被処理物に優れた撥水撥油性を付与する撥水撥油剤組成物が得られ、特に白色等の淡色系のポリアミド系繊維に優れた撥水撥油性を付与する撥水撥油剤組成物が得られる。

【0002】

【従来の技術】従来より、繊維または繊維織物に撥水撥油性を付与するために、ポリフルオロアルキル基（以下、 R^f 基と記す。）を含有する（メタ）アクリレート 10の重合単位を有する含フッ素重合体を主成分とするフッ素系撥水撥油剤が用いられている。しかし、従来のフッ素系撥水撥油剤を用いて処理した繊維または繊維織物における撥水撥油性の耐久性は不十分であり、洗濯等によって撥水撥油性能が低下する問題があった。

【0003】この問題を解決するために、（1）トリメチロールメラミンや有機アミンが添加されたフッ素系撥水撥油剤（特開昭54-133486、特開昭56-165072、特開平5-272060）、（2）多官能 20ブロックイソシアネートウレタン化合物が添加されたフッ素系撥水撥油剤（特開昭58-208473、特開平2-92985）、（3）アミノプラスチック樹脂および多官能ブロックイソシアネートウレタン化合物が添加されたフッ素系撥水撥油剤、等が提案されている。

【0004】上記（1）～（3）の撥水撥油剤中の含フッ素重合体は、活性水素原子を有する重合性単量体の重合単位を含んでおり、具体的には、 N -メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の重合単位を含んでいる。しかし、（1）～（3）に示された従来の撥水撥油剤の耐久性は不十分であり、特に洗濯耐久性が劣る問題があった。また、該問題は、ポリアミド系繊維や該繊維織物に処理した場合に顕著に認められた。

【0005】また、（4）多価フェノール化合物で前処理した後にフッ素系撥水撥油剤で処理する方法（特開昭58-46176）、（5）スルホン化フェノールホルムアルデヒド低縮合物で前処理した後に、フッ素系撥水撥油剤およびアミプラスチック樹脂で処理する方法（特開平 401-221576）、が提案されている。しかし、（4）または（5）の方法で処理した被処理物においても、洗濯耐久性は不十分であり、被処理物の風合いが粗硬になる問題もあった。また、（4）または（5）の方法で処理した場合には、被処理物が着色する問題があり、淡色系の繊維には処理できない問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題点を解決するためになされた。本発明者らは、従来のフッ素系撥水撥油剤が十分な性能を発揮できなかった原因に 50

について検討した結果、撥水撥油剤中の有効成分である含フッ素重合体が、活性水素原子を有する重合性単量体の重合単位を含んでいたとしても、該活性水素原子が重合主鎖に近い位置に存在するために、 R^f 基が立体障害を受けて十分に架橋反応に関与できず、その結果、該撥水撥油剤から形成される被膜の質が不十分となり、撥水撥油性の耐久性が不十分になると考えた。

【0007】そこで、効果的に架橋反応を進行させるために、 R^f 基の立体障害を受けない程度に十分に重合主鎖から離れた位置に、反応性の基を存在させた重合体を考えた。さらに、反応性の基として、水酸基を選択し、これとブロックされたイソシアネート基とを組み合わせた重合体を撥水撥油剤組成物中に含ませることにより、風合いを損なうことなく優れた洗濯耐久性を発揮する撥水撥油剤組成物が提供されることを見出した。さらに、該撥水撥油剤組成物で処理した被処理物は着色等の不都合がないことも見出した。

【0008】すなわち本発明は、下記重合体（X）、界面活性剤（B）および下記水系媒体（C）を含有することを特徴とする撥水撥油剤組成物を提供する。

重合体（X）：下記重合性単量体（ a^1 ）の重合単位、下記重合性単量体（ a^2 ）の重合単位および下記重合性単量体（ a^3 ）の重合単位を必須とする重合体。

重合性単量体（ a^1 ）：ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート。

重合性単量体（ a^2 ）：重合性不飽和基と水酸基とを有し、かつ、該重合性不飽和基と該水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体。

重合性単量体（ a^3 ）：ブロックされたイソシアネート基を有する（メタ）アクリレート。

水系媒体（C）：水、または、水と水溶性有機溶媒からなる媒体。

【0009】

【発明の実施の形態】本明細書においては、アクリレートとメタクリレートとを総称して（メタ）アクリレートと記す。（メタ）アクリルアミド等の表記においても同様である。 R^f 基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。 R^f 基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。 R^f 基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分が R^f 基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1～4程度の短鎖であるのが好ましい。

【0010】 R^f 基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を有していてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、 R^f 基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。 R^f 基の末端部分の構造としては、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2Cl$ 等が好ましく挙げられ、特

に $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ が好ましい。

【0011】 R^f 基中のフッ素原子の数は、 $[\text{R}^f\text{基中のフッ素原子数} / (\text{R}^f\text{基と同一炭素数の対応するアルキル基に含まれる水素原子数})] \times 100 (\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらに R^f 基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（すなわちペルフルオロアルキル基）、またはペルフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。

【0012】ペルフルオロアルキル基の炭素数は、2～20が好ましく、特に4～16が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数が少ないと撥水性能および撥油性能が低下する傾向があり、ペルフルオロアルキル基の炭素数が多いと R^f 基を有する（メタ）アクリレート of 取扱いが困難になるおそれがある。

【0013】 R^f 基の具体例としては、以下の基が挙げられる。 C_4F_9- [F (CF₂)₄-, (CF₃)₂CF CF₂-, (CF₃)₃C-, またはCF₃CF₂(CF₃)CF-等の構造異性の基のいずれか]、 $\text{C}_6\text{F}_{11}-$ [たとえばF (CF₂)₅-]、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$ [たとえばF (CF₂)₆-]、 $\text{C}_7\text{F}_{15}-$ [たとえばF (CF₂)₇-]、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-$ [たとえばF (CF₂)₈-]、 $\text{C}_9\text{F}_{19}-$ [たとえばF (CF₂)₉-]、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-$ [たとえばF (CF₂)₁₀-]、 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}-$ [たとえばF (CF₂)₁₂-]、 $\text{C}_{14}\text{F}_{29}-$ [たとえばF (CF₂)₁₄-]、 $\text{C}_{16}\text{F}_{33}-$ [たとえばF (CF₂)₁₆-]、 $\text{C}_{11}(\text{CF}_2)_t-$ 、H (CF₂)_t-（ここで、tは4～16の整数）、(CF₃)₂CF (CF₂)_k-（ここで、kは1～13の整数）等。

【0014】 R^f 基が、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子、またはチオエーテル性硫黄原子が挿入された基である場合の具体例としては、以下の基が挙げられる。F (CF₂)₅OCF (CF₃)-, F [CF (CF₃)CF₂O]_rCF (CF₃)CF₂CF₂-, F [CF (CF₃)CF₂O]_rCF (CF₃)-, F [CF (CF₃)CF₂O]_uCF₂CF₂-, F (CF₂CF₂CF₂O)_vCF₂CF₂-, F (CF₂CF₂O)_wCF₂CF₂-, F (CF₂)₅SCF (CF₃)-, F [CF (CF₃)CF₂S]_rCF (CF₃)CF₂CF₂-, F [CF (CF₃)CF₂S]_rCF (CF₃)-, F [CF (CF₃)CF₂S]_uCF₂CF₂-, F (CF₂CF₂CF₂S)_vCF₂CF₂-, F (CF₂CF₂S)_wCF₂CF₂-（rは1～5の整数、uは2～6の整数、vは1～6の整数、wは1～9の整数）等。

【0015】本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体(X)、界面活性剤(B)および水系媒体(C)を必須成分とする。重合体(X)は、重合性単量体(a¹)

(R^f 基を有する（メタ）アクリレート)の重合単位、重合性単量体(a²)（重合性不飽和基と水酸基とを有し、かつ、該重合性不飽和基と該水酸基とが7個以上の

共有結合を介して連結された重合性単量体)の重合単位、重合性単量体(a³)（ブロックされたイソシアネート基を有する（メタ）アクリレート)の重合単位を必須とする重合体である。

【0016】重合体(X)における重合性単量体(a¹)とは、 R^f 基が（メタ）アクリレートのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。重合性単量体(a¹)としては、下式a¹¹で表される化合物が好ましい。ただし、式a¹¹において R^f は R^f 基、Qは2価有機基、Rは水素原子またはメチル基を示す。

$\text{R}^f-\text{Q}-\text{OCCOCR}=\text{CH}_2 \cdots$ 式a¹¹

式a¹¹における R^f としては、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子を含まない R^f 基が好ましく、特にペルフルオロアルキル基が好ましく、とりわけ直鎖構造のペルフルオロアルキル基が好ましい。直鎖構造のペルフルオロアルキル基としては、 $-(\text{CF}_2)_n\text{F}$ （ただし、nは2～20の整数であり、4～16の整数が好ましく、特に6～12の整数が好ましい。）で表される基が好ましい。

【0017】式a¹¹におけるQとしては、 $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CONR}^a(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{OCONR}^a(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{SO}_2\text{NR}^a(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{OCOR}^a)(\text{CH}_2)_q-$ 等が好ましい。ただし、 R^a は水素原子またはアルキル基を示す。また、pおよびqは独立に0以上の整数を示し、p+qは1～22の整数である。

【0018】さらに式a¹¹におけるQとしては、 $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CONR}^a(\text{CH}_2)_q-$ 、または $-(\text{CH}_2)_p\text{SO}_2\text{NR}^a(\text{CH}_2)_q-$ であり、かつ、qが2以上の整数であり、かつp+qが2～6である場合が好ましく、p+qが2～6である場合の $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$ （すなわち、エチレン基～ヘキサメチレン基）である場合の化合物（式a¹¹）が特に好ましい。また、式a¹¹におけるQと結合する R^f の炭素原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。

【0019】重合性単量体(a¹)としては、下記化合物が挙げられる。ただし、下記化合物中のRは水素原子またはメチル基を示す。

$\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{16}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_4\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$

H_2 , $F(CF_2)_9CONHCH_2CH_2OCOCR=CH_2$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CF_2)_3OCOCR=CH_2$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OCOCH_3)OCOCR=CH_2$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_7CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_9CH_2CH_2OCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_9CONHCH_2CH_2OCOCR=CH_2$.

【0020】本発明の重合体(X)中には、重合性単量体(a^1)の重合単位を1種以上含む。重合性単量体(a^1)の重合単位を2種以上含む場合には、炭素数の異なる R^f 基を有する(メタ)アクリレート重合単位であるのが好ましい。本発明における重合体(X)は、重合性単量体(a^1)の重合単位とともに、重合性単量体(a^2)の重合単位を必須とする。

【0021】重合性単量体(a^2)としては、公知または周知の重合性単量体から選択するのが好ましい。また、重合性単量体(a^2)は、重合性不飽和基を1個または2個有する重合性単量体为好ましく、特に重合性不飽和基を1個有する重合性単量体为好ましい。重合性単量体(a^2)における重合性不飽和基としては、ビニル基またはイソプロペニル基为好ましい。また、重合性単量体(a^2)中の水酸基の数は1個为好ましい。重合性単量体(a^2)中の水酸基は、炭素原子に結合する水酸基であるのが好ましい。

【0022】さらに、重合性単量体(a^2)としては、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、または、マレイン酸の2つのカルボキシル基から1つまたは2つの水酸基を除いた残基を有し、かつ、ヒドロキシアルキル基また*

*はヒドロキシハロゲン化アルキル基を有する重合性化合物であるのが好ましい。

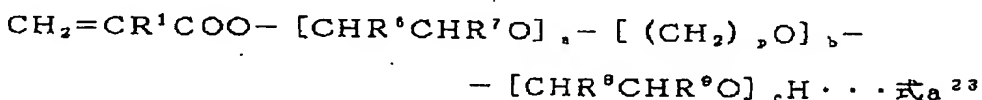
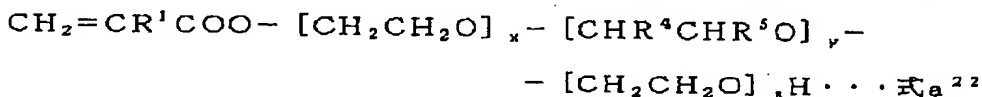
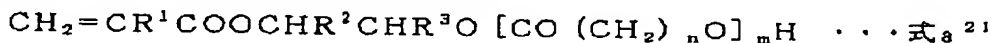
【0023】重合性単量体(a^2)中の重合性不飽和基と水酸基とは、7個以上の共有結合を介して連結されている。すなわち、重合性不飽和基と水酸基との間には、2価連結基が存在し、該2価連結基中には、共有結合を形成しうる2価以上の原子の連なりが、直鎖状に6原子以上存在している。重合性単量体(a^2)中に、重合性不飽和基と水酸基とがそれぞれ2個以上ずつ存在する場合には、各水酸基と各重合性不飽和基との間に存在する共有結合の数がすべて7以上であるものを用いる。

【0024】重合性単量体(a^2)は、1個の重合性不飽和基と1個の水酸基とを有する重合性単量体であり、該重合性不飽和基と該水酸基との間の共有結合の数が7個以上であるものが好ましく、特に11個以上であるものが好ましく、とりわけ13個以上であるものが好ましい。また、該共有結合の数は、70個以下であるのが好ましい。さらに、該共有結合の数の下限は、重合性単量体(a^1)中の R^f 基の鎖長数以上であるのが好ましく、特に(該鎖長数+3)以上であるのが好ましい。

【0025】本発明における重合性単量体(a^2)としては、下式 a^{21} で表される化合物、下式 a^{22} で表される化合物または下式 a^{23} で表される化合物为好ましい。

【0026】

【化2】



【0027】ただし、式 a^{21} ～式 a^{23} 中の記号は以下の意味を示す。

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 : それぞれ独立に、水素原子またはメチル基。

n : 2～6の整数。

m : 1～20の整数。

x , y , z : それぞれ独立に0～30の整数。ただし、

$x+y+z$ は2以上の整数。

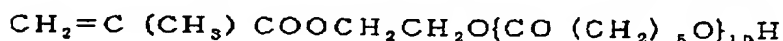
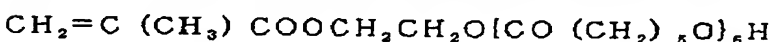
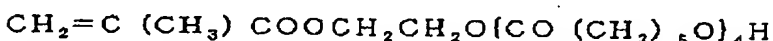
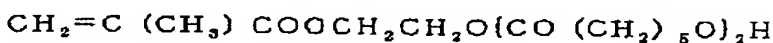
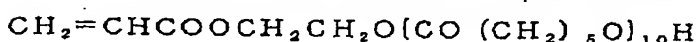
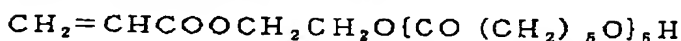
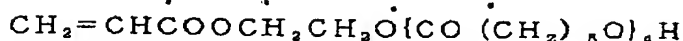
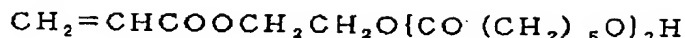
a , b , c : それぞれ独立に0～30の整数。ただし、 $a+b+c$ は2以上の整数。

p : 3～6の整数。

【0028】式 a^{21} において、 m は2～10为好ましく、 n は3～5为好ましい。式 a^{21} で表される化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0029】

【化3】

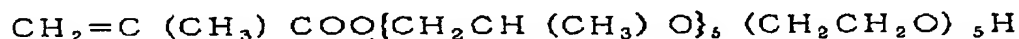
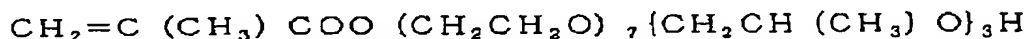
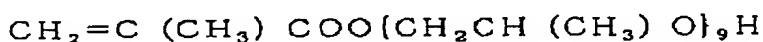
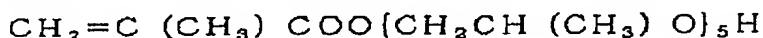


【0030】式 a^{22} 中のオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結されていることを意味する。式 a^{22} においては、 x および z の一方または両方が0であるのが好ましい。また、式 a^{22} における x は0~10が好ましく、 y は2~20が好ましく、 z は0~10が好ましい。ま*

た、 $(x+y+z)$ は3~20であるのが好ましい。式 a^{22} で表される化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0031】

【化4】

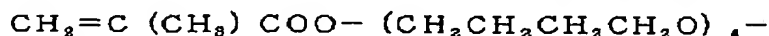
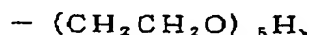
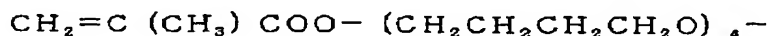
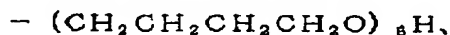
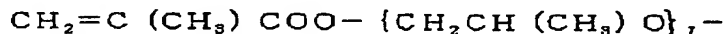
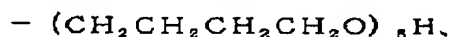


【0032】式 a^{23} 中のオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結されていることを意味する。式 a^{23} においては、 a または c の少なくともいずれかは0であることが好ましい。また、式 a^{23} における a は0~10が好ましく、 b は2~20が好ましく、 c は0~10が好まし*

※い。また、 $(a+b+c)$ は3~20であるのが好ましい。式 a^{23} で表される化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0033】

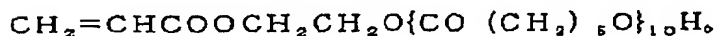
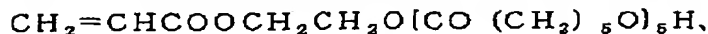
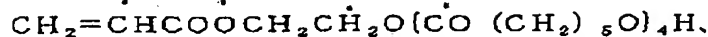
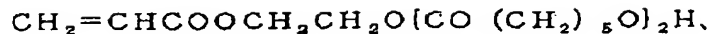
【化5】



【0034】さらに、重合性単量体(a^{23})としては、下記化合物が特に好ましい。

【0035】

【化6】



【0036】本発明の重合体(X)は、重合性単量体(a¹)の重合単位と重合性単量体(a²)の重合単位とともに、重合性単量体(a³)の重合単位を必須とする。ブロックされたイソシアネート基を有する(メタ) 10 アクリレートとは、ブロックされたイソシアネート基を1個以上有する(メタ)アクリレートをいい、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートのイソシアネート基を、ブロック化剤でブロックした構造の化合物が好ましい。

【0037】ここで、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとしては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、または、イソシアネート基と結合しうる官能基を有する(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとを1個以上のイソシアネート基が残る割合で 20 反応させて得られる反応生成物が好ましい。イソシアネート基と結合しうる官能基を有する(メタ)アクリレートとしては、水酸基を有する(メタ)アクリレートが好ましく、(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのモノまたはジエステルが特に好ましい。

【0038】多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン-アルキレンオキシド付加物、ペンタエリスリトールなどがある。

【0039】また、ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネートが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類、該脂肪族イソシアネートのヌレート変性体、プレポリマー変性体もしくはビュレット変性体等の変性体、または、該脂肪族イソシアネートの2~3量体が好ましく、特に脂肪族イソシアネート類、または、そのヌレート変性体、プレポリマー変 40 性体もしくはビュレット変性体が好ましい。

【0040】ブロック化剤としては、アルキルケトオキシム類、フェノール類、アルコール類、β-ジケトン類、ラクタム類、アミン類等が好ましく、メチルエチルケトオキシム、ε-カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、マレイミド等が特に好ましく、とりわけ、メチルエチルケトオキシム等のアルキルケトオキシム類、ε-カプロラクタム等のラクタム類等が好ましく、特に解離温度が120~1 50

80℃の化合物からなるブロック化剤が好ましい。

【0041】重合性単量体(a³)の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基をε-カプロラクタムでブロックした化合物、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、ノルボルネンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物。

【0042】本発明において、重合性単量体(a³)は、ブロックされたイソシアネート基を有していれば、R^f基を除く他の基を有していてもよい。また、重合性単量体(a²)は、重合性不飽和基と水酸基を有していれば、R^f基とブロックされたイソシアネート基を除く他の基を有していてもよい。

【0043】本発明における重合体(X)は、重合性単量体(a¹)~(a³)の重合単位とともに、下記重合性単量体(a⁴)の重合単位を含んでいてもよい。重合性単量体(a⁴):炭素数1~22のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、および/または、炭素数5~8のシクロアルキル基を有するシクロアルキル(メタ)アクリレート。

【0044】炭素数1~22のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ペヘニル(メタ)アクリレートが好ましい。炭素数5~8のシクロアルキル基を有するシクロアルキル(メタ)アクリレートとしては、シクロヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0045】さらに、本発明の重合体(X)は、上記重合性単量体(a¹)~(a⁴)の重合単位とともに、重合性単量体(a¹)~(a⁴)以外の重合性単量体(a⁵)の重合単位を含んでいてもよい。重合性単量体(a⁵)としては、公知または周知の重合性単量体が挙げられ、

重合性不飽和基を1個または2個有する重合性単量体が好ましく、特に重合性不飽和基を1個有する重合性単量体が好ましい。

【0046】重合性単量体 (a^5) としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、クロロブレン等のオレフィン類、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン等のスチレン類、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド類、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のエーテル類、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル類、エチルビニルケトン等のビニルアルキルケトン類、グリシジル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ (メタ) アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレンジ (メタ) アクリレート、2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する (メタ) アクリレート、トリアリルシアレート、N-ビニルカルバゾール、N-アルキルマレイミド、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル等が好ましい。

【0047】本発明における重合体 (X) は、重合性単量体 (a^1) の重合単位、重合性単量体 (a^2) の重合単位、および重合性単量体 (a^3) の重合単位のみからなる重合体、または、重合性単量体 (a^1) ~ (a^3) の重合単位とともに、重合性単量体 (a^4) の重合単位を含む重合体であるのが好ましい。

【0048】重合体 (X) 中の各重合単位の割合は、重合性単量体 (a^1) の重合単位を60~96質量%、重合性単量体 (a^2) の重合単位を2~30質量%、重合性単量体 (a^3) の重合単位を2~30質量%とするのが好ましい。重合性単量体 (a^3) は、2~20質量%とするのが特に好ましい。また、重合性単量体 (a^4) の重合単位を含ませる場合には、重合体 (X) 中に0.1~20質量%とするのが好ましく、重合性単量体 (a^5) の重合単位を含ませる場合には、重合体 (X) 中に0.1~20質量%とするのが好ましい。

【0049】本発明の撥水撥油剤組成物は界面活性剤 (B) を含む。界面活性剤 (B) は1種であっても、2種以上であってもよい。界面活性剤 (B) はノニオン性界面活性剤を必須とするのが好ましく、ノニオン性界面活性剤のみからなってもよく、ノニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤とからなってもよい。界面活性剤 (B) は、ノニオン性界面活性剤を60~100質量%の割合で含む界面活性剤であるの

が好ましい。

【0050】また、界面活性剤 (B) がノニオン性界面活性剤とともに他の界面活性剤を含む場合には、該他の界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤または両性界面活性剤が好ましい。また、界面活性剤 (B) は、フッ素原子を含まない界面活性剤であるのが、加圧乳化後の液の安定性や、撥水撥油性能の点で好ましい。

【0051】界面活性剤 (B) におけるノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤 (b^1) ~ (b^6) から選択される1種以上のノニオン性界面活性剤であるのが好ましく、特に界面活性剤 (b^1)、(b^2)、

(b^3)、(b^4) および (b^6) から選ばれる1種以上であるのが、環境に対する影響が少ないとともに、撥水撥油性能の点から好ましい。

【0052】界面活性剤 (b^1) は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

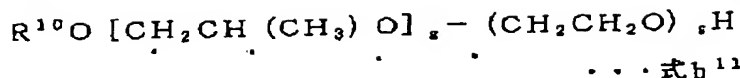
【0053】界面活性剤 (b^1) におけるアルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数4~26であるのが好ましい。また、アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基、または2級アルカポリエニル基が好ましい。アルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ベヘニル基 (ドコシル基) またはオレイル基 (9-オクタデセニル基) 等が挙げられる。

【0054】界面活性剤 (b^1) は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルまたはポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルであるのが好ましい。界面活性剤 (b^1) のポリオキシアルキレン部分は、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合には、それらの連なり方はブロック状であるのが好ましい。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基が2個以上連なった部分からなるのが好ましい。

【0055】界面活性剤 (b^1) としては、下式 b^{11} で表される化合物が好ましい。ただし下式 b^{11} 中の R^{10} は炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のアルケニル基を示し、sは5~50の整数を示し、gは0~20の整数を示す。また、gとsとが2以上である場合、式 b^{11} 中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

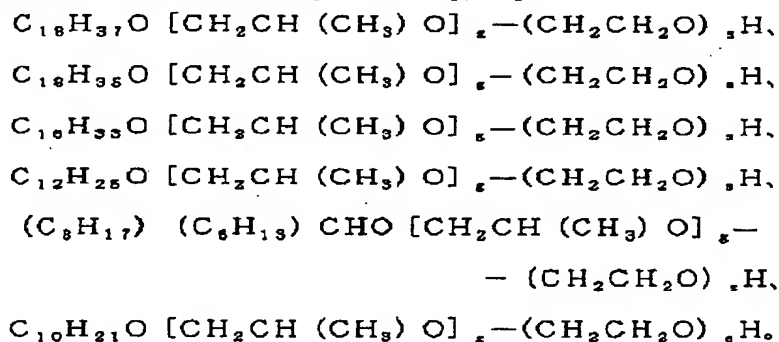
【0056】

【化7】



【0057】式b¹¹中のR¹⁰は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。sは10～30の整数が好ましく、gは0～10の整数が好ましい。sが4以下またはgが21以上となると、水に難溶性となり、水系媒体(C)中に均一に溶解しないため、浸透性向上効果が低下するおそれがある。また、sが51以上となると親水性が高くなり、撥水性を低下させるおそれがある。

*10 【化8】



【0060】界面活性剤(b²)は、分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

【0061】界面活性剤(b²)は、分子中に1個の炭素-炭素三重結合、および1個もしくは2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。また、該ノニオン性界面活性剤は、部分構造としてポリオキシアルキレン部分を有していてもよい。ポリオ

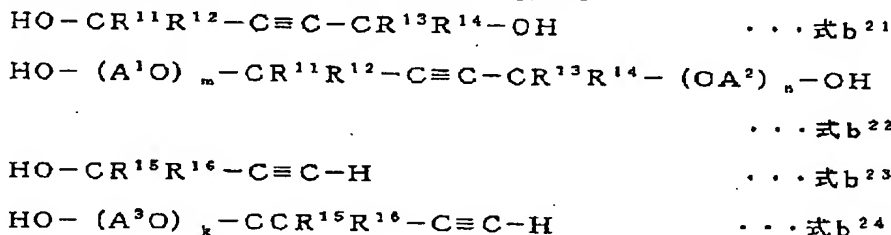
*【0058】化合物(式b¹¹)の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、下式においてsおよびgは、上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【0059】

※キシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダム状に連なった部分、またはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがブロック状に連なった部分、が挙げられる。界面活性剤(b²)の具体例としては、下式b²¹、下式b²²、下式b²³または下式b²⁴で表される化合物が好ましい。

【0062】

【化9】



【0063】ただし、式b²¹～式b²⁴中のA¹、A²およびA³は、それぞれ独立に、アルキレン基を示し、mおよびnはそれぞれ0以上の整数を示し、(m+n)は1以上の整数を示し、kは1以上の整数を示す。m、nまたはkがそれぞれ2以上である場合には、A¹、A²およびA³は、それぞれ1種のアルキレン基のみからなっても、2種以上のアルキレン基からなってもよい。

【0064】R¹¹～R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基である場合は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12のアルキル基が好ましい。これらの基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基または

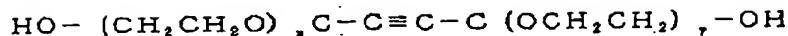
イソブチル基などが挙げられる。

【0065】また、オキシアルキレン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分、または、オキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。また界面活性剤(b²)中のオキシアルキレン基の個数は、1～50が好ましい。

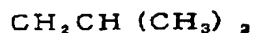
【0066】さらに、界面活性剤(b²)としては、下式b²⁵で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、式b²⁵中のxおよびyはそれぞれ0以上の整数を示す。ノニオン性界面活性剤(式b²⁵)は1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0067】

【化10】



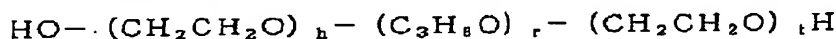
...式b²⁵



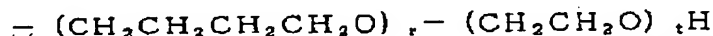
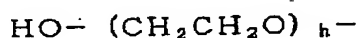
【0068】ノニオン性界面活性剤(式b²⁶)としては、xとyとの和の平均が10であるノニオン性界面活性剤、xが0でありかつyが0であるノニオン性界面活性剤、またはxとyとの和の平均が1.3であるノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0069】界面活性剤(b³)は、オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なったポリオキシアルキレン部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(b³)における炭素数3以上のオキシアルキレンとしては、オキシテトラメチレンおよび/またはオキシプロピレンが好ましい。

*20 【化11】



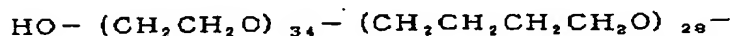
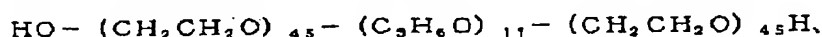
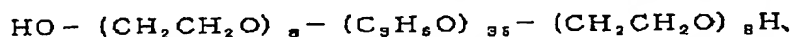
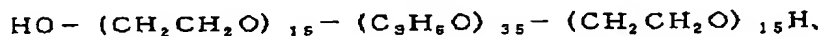
...式b³¹



...式b³²

【0072】さらに界面活性剤(b³)としては、下記
のいずれかの化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

※30

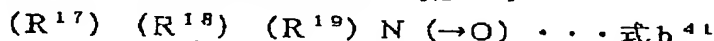


【0074】界面活性剤(b⁴)は、分子中にアミノキンド部分を有するノニオン性界面活性剤であり、下式b⁴¹で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が★40

★好ましい。

【0075】

【化13】

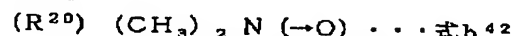


【0076】式b⁴¹中のR¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ独立に1価炭化水素基を示す。分子中にアミノキンド部分(N→O)を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることもあるが、本発明においては、ノニオン性界面活性剤として扱う。該界面活性剤は、1種であっても2種以上であってもよい。界面活性剤(b⁴)としては、特に下式b⁴²で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体(X)の分散安定性を向上させ

ることから好ましい。

【0077】

【化14】



【0078】式b⁴²中のR²⁰は、炭素数6~22のアルキル基、炭素数6~22のアルケニル基、アルキル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基、またはアルケニル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基を示

し、炭素数8～22のアルキル基または炭素数8～22のアルケニル基が好ましい。

【0079】ノニオン性界面活性剤(式b⁴²)の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

$[H(CH_2)_{12}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 、 $[H(CH_2)_{14}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 、 $[H(CH_2)_{16}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 、 $[H(CH_2)_{18}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 。

【0080】界面活性剤(b⁵)は、ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(b⁵)における置換フェニル基としては、1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基またはスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

【0081】界面活性剤(b⁵)としては、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテルまたはポリオキシエチレンモノ[(アルキル)(スチリル)フェニル]エーテルが好ましい。

【0082】ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オクチルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オレイルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(ノニル)(スチリル)フェニル]エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(オレイル)(スチリル)フェニル]エーテル等が挙げられる。

【0083】界面活性剤(b⁶)はポリオール(脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(b⁶)における、ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと(ポリエチレングリコール以外の)ポリオールとのエーテル等が挙げられる。

【0084】界面活性剤(b⁶)としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの1:1(モル比)エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との1:4(モル比)エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オクタデカン酸との1:1(モル比)エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オレイン酸との1:1(モル比)エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1(モル比)エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの(1または2):1(モル比)エ

ステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの(1または2):1(モル比)エステルが挙げられる。

【0085】また、界面活性剤(B)がカチオン性界面活性剤を含む場合には、置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤としては、アンモニウム塩の窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基、または、末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基に置換された化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましく、特に下式b⁷で表される化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましい。

【0086】 $[(R^{21})_4N^+] \cdot X^- \cdots$ 式b⁷

ただし、式b⁷中の記号は以下の意味を示す。R²¹: 4つのR²¹は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数2～22のアルケニル基、または、末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基である。ただし、4つのR²¹は同時に水素原子にはならない。

X⁻: 対イオン。

【0087】R²¹がアルキル基である場合には、炭素数6～22の長鎖アルキル基が好ましい。R²¹が長鎖アルキル基以外のアルキル基である場合には、メチル基またはエチル基が好ましい。R²¹がアルケニル基である場合には、炭素数6～22の長鎖アルケニル基が好ましい。また、R²¹がポリオキシアルキレン基である場合には、ポリオキシエチレン基が好ましい。X⁻としては、塩素イオン、エチル硫酸イオンまたは酢酸イオンが好ましい。

【0088】化合物(式b⁷)としては、モノ(長鎖アルキル)アミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン酢酸塩、モノ(長鎖アルケニル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン・エチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)トリメチルアンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルアミン塩酸塩、ジ(長鎖アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルモノ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0089】さらに、化合物(式b⁷)としてはモノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロリド、ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルココナットアミン酢酸塩等が好ましい。

【0090】界面活性剤(B)が両性界面活性剤を含む場合には、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、

アミドベタイン類または酢酸ベタイン等からなる両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

【0091】界面活性剤(B)の量は、重合体(X)に対して、1~10質量%が好ましく、特に3~10質量%が好ましい。界面活性剤(B)の量が少なすぎるとエマルジョンの安定性が低下するおそれがあり、多すぎると水系分散液の撥水撥油性能の湿摩擦耐久性が低下するおそれがある。ただし、重合体(X)が自己乳化性のある重合性単量体の重合単位を含む場合には、界面活性剤(B)量を減らしてもよい。

【0092】水系媒体(C)は、水のみ、または、水と水溶性有機溶媒からなる媒体である。水系媒体(C)中の水溶性有機溶媒としては、アセトン、イソプロピルアルコール、飽和多価アルコール、飽和多価アルコールの(モノまたはポリ)アルキルエーテル、または、飽和多価アルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上が好ましく、特に飽和多価アルコール、飽和多価アルコールの(モノまたはポリ)アルキルエーテルが好ましい。飽和多価アルコールとしては、2~4個の水酸基を有する化合物が好ましく、特にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタンまたはトリメチロールプロパンが好ましい。

【0093】飽和多価アルコールの(モノまたはポリ)アルキルエーテルとしては、ジオールのモノアルキルエーテルまたはジオールのジアルキルエーテルが好ましく、特に、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルが好ましく、とりわけ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、または、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

【0094】飽和多価アルコールとエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとの反応物としては、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールまたはオキシプロピレン基が5個以上連なったポリプロピレングリコールが好ましい。

【0095】また、水系媒体(C)中の水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、および

ポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上の溶媒も好ましい。

【0096】水系媒体(C)中の水溶性有機溶媒の量は、重合体(X)に対し2~50質量%が好ましく、特に5~40質量%が好ましい。この量が少なすぎると撥水撥油剤組成物の安定性が低くなるおそれがあり、多すぎる洗濯耐久性を低下させるおそれがある。水系媒体(C)の量は重合体(X)の総量に対して1~5倍質量が好ましい。

【0097】本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法は、重合性単量体(a¹)、重合性単量体(a²)、重合性単量体(a³)、界面活性剤(B)および水系媒体を含む原料組成物を、加圧下で乳化した後に重合させる方法が好ましい。水系媒体としては上記水系媒体(C)を用いることが好ましい。

【0098】また、本発明における重合体(X)が、重合性単量体(a¹)~(a³)以外の重合性単量体の重合単位を含む場合には、該重合性単量体のうち加圧下での乳化条件において液体または固体である重合性単量体を原料組成物中に含ませるのが好ましい。一方、重合性単量体(a¹)~(a³)以外の重合性単量体のうち加圧下での乳化条件において気体である重合性単量体は、原料組成物を加圧下で乳化して乳化物とした後に、該乳化物中に導入するのが好ましい。

【0099】重合性単量体(a¹)~(a³)以外の重合性単量体のうち、通常の加圧下での乳化条件において液体または固体である重合性単量体としては、重合性単量体(a⁴)が挙げられる。また、重合性単量体(a⁵)は、該条件において液体または固体である重合性単量体と、気体である重合性単量体を含むため、適宜使い分けるのが好ましい。

【0100】さらに、原料組成物中には、上記重合性単量体、水系媒体、および界面活性剤(B)以外の成分(以下、他の成分という。)を添加してもよい。他の成分としては、連鎖移動剤、pH調整剤等が挙げられる。連鎖移動剤としては本発明の撥水撥油剤組成物の諸性能を向上させることから、R²⁶SHで表される化合物(ただし、式中のR²⁶は炭素数12~18のアルキル基を示す。)を添加するのが好ましい。連鎖移動剤量は、重合体(X)の分子量により適宜変更しうる。

【0101】原料組成物は加圧下で乳化するが、通常の場合には、あらかじめ攪拌をする等の方法で前乳化しておくのが好ましい。しかし、本発明の製造方法においては、必ずしも前乳化を行わなくてもよい。

【0102】加圧下での乳化は、高圧乳化装置を用いて実施するのが好ましい。高圧乳化装置としては、マントンゴーリン、ハイドロシェア、マイクロフルイダイザ等が挙げられる。原料組成物を加圧下で乳化することにより、重合性単量体のエマルジョンが生成する。乳化時の圧力としては1MPa~50MPa(ゲージ圧)が好ま

しい。また、加圧時の原料組成物の温度は40～80℃とするのが好ましい。加圧下での乳化は、原料組成物を加圧条件下におくだけでも実施できるが、必要に応じて攪拌等を行ってもよい。

【0103】加圧下で乳化することにより生成したエマルションは、エマルション中に含まれる重合性単量体の粒子の平均粒子径が小さく、熱力学的に安定であり、重合時に重合性単量体の大部分が効率的に反応する利点がある。加圧乳化後のエマルション中の平均粒子径は0.1～300nmが好ましい。ここで、本発明における重合体(X)が、加圧乳化条件において気体である重合性単量体の重合単位を含む場合には、加圧乳化後の原料組成物に、重合性単量体を導入してから重合させるのが好ましい。

【0104】通常加圧乳化条件において気体である重合性単量体としては、重合性単量体(a⁵⁰)として挙げたものから選択するのが好ましく、特に下記重合性単量体(a⁵⁰)が好ましい。

重合性単量体(a⁵⁰): ハロゲン化ビニルまたはハロゲン化ビニリデン。

【0105】ハロゲン化ビニルまたはハロゲン化ビニリデンにおけるハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましい。ハロゲン化ビニルとしては、塩化ビニル、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレンが好ましく、特に塩化ビニルが好ましい。ハロゲン化ビニリデンとしては、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等が好ましい。さらに、重合性単量体(a⁵⁰)としては、塩化ビニルまたはフッ化ビニルが好ましく、とりわけ塩化ビニルが好ましい。

【0106】本発明においては、加圧乳化後の原料組成物を乳化重合反応により重合させるのが好ましい。乳化重合反応の方法としては、一般的な乳化重合反応の手法を採用でき、たとえば、加圧乳化後の原料組成物に重合開始剤を加えて重合させるのが好ましい。重合開始剤としては特に限定されず、有機過氧化物、アゾ化合物、過硫酸塩等の通常の重合開始剤、またはγ線のような電離性放射線等が使用できる。重合反応の反応温度は使用するラジカル開始剤により適宜変更でき、30～80℃が好ましい。反応時間は4～70時間が好ましい。

【0107】本発明の製造方法によれば、重合体(X)が水系媒体(C)中に分散した水分散型組成物(以下、水分散液ともいう。)が得られる。水系媒体(C)中に分散した重合体(X)は、粒子状で分散しているのが好ましい。重合体(X)の粒子の平均粒子径は、0.03～0.25μmが好ましい。

【0108】重合反応で得た水分散液は、そのまま本発明の撥水撥油剤組成物としてもよく、必要に応じて水および/または有機溶剤で希釈してもよい。希釈する場合には、水のみで希釈するのが好ましい。また、希釈時に有機溶剤を用いる場合には、水系媒体(C)において例

示した水溶性有機溶剤を用いるのが好ましい。本発明の方法により得られた水分散液は、安定性が高く、夾雑物が存在してもその安定性を保持できる利点がある。

【0109】本発明の撥水撥油剤組成物には、目的に応じてさらに他の成分を含ませてもよい。他の成分としては、架橋剤、他の重合体、他の撥水剤、他の撥油剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤等の添加剤が挙げられる。他の成分としては、架橋剤が好ましい。

【0110】架橋剤としては、ブロックダイソシアネート化合物、メラミン樹脂化合物、グリオキサール系樹脂化合物、尿素系樹脂化合物、架橋性モノマー(N-メチロールアクリルアミド、2-イソシアネートエチルメタクリレート等のブロック化体等)を必須重合単位とする重合体等が挙げられ、ブロックダイソシアネート化合物またはメラミン樹脂化合物が好ましい。

【0111】ここで、ブロックダイソシアネート化合物としては、重合性不飽和基を有しない化合物であり、前記ポリイソシアネートのイソシアネート基を前記のブロック化剤と反応させたものが好ましい。ブロックダイソシアネート化合物は、乳化物となったものが市販されており、容易に入手できる。メラミン樹脂化合物としては、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等が好ましい。

【0112】本発明の撥水撥油剤組成物は、繊維または繊維織物を処理するのに用いるのが好ましい。繊維または繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、これらの混合繊維または該繊維からなる繊維織物が挙げられる。

【0113】本発明の撥水撥油剤組成物は、淡色系のポリアミド繊維に対して、着色等の問題なく優れた撥水撥油性を発揮することから、淡色系のポリアミド繊維に処理するのが特に好ましい。処理する方法は、被処理物の素材や撥水撥油剤組成物の調製形態等に応じて、任意の方法が採用できる。たとえば、浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、架橋剤とともに適用した場合は、キュアリングを行ってもよい。

【0114】本発明の撥水撥油剤組成物は、他の化合物を併用した場合においても、優れた安定性を発揮する。また、洗濯やドライクリーニング等に対しても優れた撥水撥油性の耐久性を発揮し、淡色系のポリアミド系繊維に対しても着色させることなく優れた撥水撥油性を付与する。また組成を選択することにより、従来よりも作業環境等の点においても有利な、撥水撥油剤組成物が提供される。

【0115】

【作用】本発明の撥水撥油剤組成物が優れた性能を発揮する機構は必ずしも明確ではないが、特定の重合性単量体 (a^2) の重合単位を重合体中に含み、これが、ブロックされたイソシアネート基を有する (メタ) アクリレートの重合単位と相互に作用することにより、被処理物の表面に形成された被膜の質が飛躍的に向上し、優れた耐久性を有する撥水撥油性能を発揮すると推察される。

【0116】

【実施例】以下に具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下において、参考例1~2 10は、ブロックされたイソシアネート基を有する (メタ) アクリレートの合成例、例1~6は実施例、例7~9は比較例である。

【0117】 [参考例1] ガラス製の4つ口フラスコに還流器、熱電対式温度計、攪拌機を装着し、2-イソシアネートエチルメタクリレートを155g (1モル)、溶媒としてメチルイソブチルケトン (MIBK) を仕込み、乾燥窒素下で80℃に昇温した。メチルエチルケトオキシム87g (1モル) を滴下し2時間反応を行い、242gの2-イソシアネートエチルメタクリレートのメチルエチルケトオキシム付加体 (MIE) を得た。生成物の赤外線吸収スペクトル (IR) により、イソシアネート基の吸収が完全に消失したことを確認した。

【0118】 [参考例2] ガラス製の4つ口フラスコに還流器、熱電対式温度計、攪拌機を装着し、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを130g (1モル) 仕込み、さらにイソホロンジイソシアネートを222g (1モル) 添加し、乾燥窒素下で80℃に昇温し、3時間保持した。1時間攪拌した後に、滴定によりイソシアネート基の50%がブロック化されたことを確認した。さらにメチルエチルケトオキシム87g (1モル) を滴下し、2時間反応を行い、439gの2-ヒドロキシエチルメタクリレートとイソホロンジイソシアネートとの反応物のメチルエチルケトオキシム付加体 (MIP) を得た。IRによりイソシアネート基の吸収が完全に消失したことを確認した。

【0119】 [例1 (実施例)] ペルフルオロアルキルエチルアクリレート [$F(CF_2)_nCH_2CH_2OCOC H=CH_2$ であり、 n が6~16の混合物で n の平均値は9。以下FAと記す。] (153g)、 $CH_2=CHCOOCH_2CH_2O\{CO(CH_2)_6O\}_4H$ (TCEA、46g)、MIE (56g)、 n -ドデシルメルカプタン (DoSH、4.6g)、ポリオキシエチレン (1-メチルウンデシルエーテル) (PEOLE、12.8g)、ジメチルコナットアミン酢酸塩 (FDMC、1.3g)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPGMME、25.6g)、イオン交換水 (380g) を50℃で30分間攪拌した。つぎに40~50℃に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン)

を用いて40MPaで乳化した。乳化後のエマルションの平均粒子径は0.23μmであった。

【0120】 つぎに、これを1Lのガラス製オートクレーブに移し、アゾビスイソブチロニトリル (3.6g) を加えた。オートクレーブ内を窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合反応を行い、乳白色のエマルションを得た。エマルション中の重合体の平均分子量は14500であり、エマルション中に含まれる固形分の濃度は38.2質量%、重合体の平均粒子径は0.11μmであった。エマルションを固形分濃度が20質量%となるようにイオン交換水で希釈したものを原液1とした。

【0121】 [例2 (実施例)] FA (231g)、TCEA (7.7g)、MIE (16.6g)、DoSH (4.6g)、PEOLE (12.8g)、FDMC (1.3g)、DPGMME (25.6g)、イオン交換水 (380g) を50℃で30分間攪拌した。つぎに40~50℃に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて40MPaで乳化した。乳化後のエマルションの平均粒子径は0.18μmであった。

【0122】 つぎに、これを例1と同様にして重合反応を行い、乳白色のエマルションを得た。エマルション中の重合体の平均分子量は17000であり、エマルション中に含まれる固形分の濃度は37.8質量%、重合体の平均粒子径は0.08μmであった。エマルションを固形分濃度が20質量%となるようにイオン交換水で希釈したものを原液2とした。

【0123】 [例3 (実施例)] FA (239g)、 $C H_2=C (CH_3) COO (CH_2CH_2O)_4H$ (TEGMA、11.5g)、MIE (5.1g)、DoSH (4.6g)、PEOLE (12.8g)、FDMC (1.3g)、DPGMME (25.6g)、イオン交換水 (380g) を50℃で30分間攪拌した。つぎに40~50℃に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて20MPaで乳化した。乳化後のエマルションの平均粒子径は0.19μmであった。

【0124】 つぎに、これを例1と同様にして重合反応を行い、乳白色のエマルションを得た。エマルション中の重合体の平均分子量は15500であり、エマルション中に含まれる固形分の濃度は38.9質量%、重合体の平均粒子径は0.08μmであった。エマルションを固形分濃度が20質量%となるようにイオン交換水で希釈したものを原液3とした。

【0125】 [例4~6 (実施例)、例7~9 (比較例)] 表1に示す重合性単量体、有機溶媒、界面活性剤を用いて例1と同様に重合反応を行い、エマルションを得た。該エマルションを希釈して原液4~9を得た。

【0126】

【表1】

例	重合性単量体 (重量部)	有機溶媒 (重量部)	界面活性剤 (重量部)
1	FA/TCEA/MIE (50/18/22)	DPG/MME(10)	PEOLE(5)、FDMC(0.5)
2	FA/TCEA/MIE (90.5/3/6.5)	DPG/MME(10)	PEOLE(5)、FDMC(0.5)
3	FA/TEGMA/MIE (93.5/4.5/2)	DPG/MME(10)	PEOLE(5)、FDMC(0.5)
4	FA/TCEA/MIE/CHM A (70/10/10/10)	DPG(35)	PEOOE(4)、B1(1) PEOLE(1)、StTMAC(1)
5	FA/PCEA/MIP (80/10/10)	DPG(35)	PEOOE(5)、StTMAC(1)
6	FA/PET/MIE (80/10/10)	TPG(35)	PEOLE(4)、B1(2)、 StTMAC(1)
7	FA/M90G/MIE (80/10/10)	DPG/MME(10)	PEOLE(5)、FDMC(0.5)
8	FA/PCEA/StA (80/10/10)	DPG(35)	PEOOE(4)、B1(1) PEOLE(1)、StTMAC(1)
9	FA/HEA/MIE (80/10/10)	DPG(35)	PEOOE(5)、StTMAC(1)

【0127】ただし、表1中の略号は下記のとおりである。

CHMA：シクロヘキシルメタアクリレート、

PCEA： $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{H})_6\text{H}$ 、

PET： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$ 、

M90G： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$ 、

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート、

DPG：ジプロピレングリコール、

TPG：トリプロピレングリコール、

B1：式b²⁵におけるxとyの和の平均値が10である化合物、

PEOOE：ポリオキシエチレンモノオレイルエーテル、

StTMAC：トリメチルモノオクタデシルアンモニウムクロリド。

【0128】〔布への処理方法〕上記で得た原液1～9を、それぞれ固形分濃度が1.6質量%、メラミン系架橋剤（商品名：スミテックスレジンM-3）0.3質量%、触媒（商品名：スミテックスアクセラレータACX）0.3質量%となるようにイオン交換水で希釈したものを処理液とした。該処理液中へナイロンタフタ布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを60質量%とした。つぎに110℃で9

0秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間熱処理した。

処理後の処理布について、つぎの方法でブデスマン撥水性、撥油性、洗濯後のブデスマン撥水性、洗濯後の撥油性、風合いを評価した。結果を表4に記す。

30

【0129】〔ブデスマン撥水性〕評価方法JIS-L1092雨試験（シャワー法）に準拠し、ブデスマン雨試験装置を使用して撥水度を測定して、表2に示す撥水性ナンバで表した。

【0130】

【表2】

撥水性ナンバ	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面両面が完全に湿潤を示すもの

40

【0131】〔撥油性〕AATCC-TM118-1966により行い、表3に示す撥油性ナンバで表した。

【0132】

【表3】

50

撥油性 ナンバ	試験溶液	表面張力 dyn/cm(25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール65部/ n-ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1におよばないもの	—

【0133】 [風合い] 目視により、風合を観察した。

【0134】 [洗濯処理方法] 自動反転渦巻式電気洗濯機（東芝社製；VH-1150と同性能）に、45×45cmの試験布（加工上がり織物）800gと40±2℃の0.2質量%弱アルカリ性合成洗剤（JIS-K3371弱アルカリ性・第1種）液25Lとを入れ、強条件で25分間洗濯した。次いで遠心脱水機で約30秒間脱水後、常温水をオーバーフローさせながら10分間すすぎを行った。その後、再度約30秒間脱水し、同条件で10分間すすいだ後、約30秒間脱水した。この操作

を5回行うことで1セットとして、該セットを20回繰り返して行い、100回洗濯後の試験布とした。

【0135】

【表4】

例	初期		洗濯後		風合い
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	
1	100	6	90	4	○
2	100	6	80	3	○
3	100	6	70	2	○
4	100	6	90	4	○
5	100	6	80	3	○
6	100	6	90	4	○
7	100	6	0	0	○
8	100	6	0	0	○
9	100	6	70	2	×

10

20

【0136】

【発明の効果】本発明の撥水撥油剤組成物は、撥水撥油性の洗濯耐久性において、実用的に優れた性能を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 島田 豊通

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内